

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 649 896 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
03.05.2000 Bulletin 2000/18

(51) Int. Cl.⁷: **C10G 65/12**

(21) Numéro de dépôt: **94402284.7**

(22) Date de dépôt: **11.10.1994**

(54) Procédé pour la production conjointe de distillats moyens et d'huiles lubrifiantes à partir de coupes pétrolières lourdes

Verfahren zur gleichzeitigen Produktion von Mitteldestillaten und Schmierölen aus Schwerölfractionen
Process for the simultaneous production of middle distillates and lubrication oils from heavy petroleum fractions

(84) Etats contractants désignés:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorité: **25.10.1993 FR 9312856**

(43) Date de publication de la demande:
26.04.1995 Bulletin 1995/17

(73) Titulaire:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeurs:

- **Billon, Alain**
F-78110 Le Vesinet (FR)
- **Peries, Jean-Pierre**
F-69230 Saint Genis Laval (FR)
- **Bigeard, Pierre-Henri**
F-38200 Vienne (FR)

(56) Documents cités:

EP-A- 0 101 177	EP-A- 0 182 216
DE-A- 2 017 287	FR-A- 2 077 334
US-A- 3 385 781	US-A- 4 940 530
US-A- 5 198 099	

EP 0 649 896 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de production conjointe, à partir de coupes pétrolières lourdes, de distillats moyens et de bases d'huiles de haute viscosité, c'est à dire des huiles présentant des indices de viscosité (VI) compris

entre 95 et 150, et plus particulièrement compris entre 120 et 140. Les charges présentent des points d'ébullition supérieurs à 380 °C. Ce sont par exemple des distillats sous vide, des huiles désasphaltées ou leurs mélanges.

[0002] L'Institut Français du Pétrole a depuis longtemps développé des procédés de production de bases huileuses à partir de ces charges, que ce soit par la voie extraction (au furtulol par exemple) ou par hydrosolubilisation. Dans ce dernier cas, on utilise des catalyseurs amorphes comportant du nickel et du molybdène supportés sur de l'alumine ou de la silice alumine (brevet FR-A-1.465.372).

[0003] FR-A- 2 077 334 décrit un autre procédé pour produire une huile lubrifiante à haut indice de viscosité.

[0004] Il est connu également de procéder en 2 étapes sur 2 catalyseurs. Ainsi dans le brevet USP-3,642,612 la charge est traitée en présence d'hydrogène sur un premier catalyseur contenant des métaux des groupes VI et VIII déposés sur un support faiblement acide (alumine) puis sur un second catalyseur contenant également des métaux des groupes VI et VIII mais déposés sur un support plus acide (silice-alumine).

[0005] On se propose de produire des bases huiles de VI au moins égales par rapport à un procédé sur catalyseurs amorphes, mais présentant des viscosités supérieures (par rapport à un procédé sur catalyseurs amorphes) à isoconversion en distillats.

[0006] Autrement dit, ce procédé permet une production plus importante de distillats moyens tout en conservant des caractéristiques d'huiles similaires.

[0007] La demanderesse a développé un procédé flexible, adaptable à diverses coupes, et permettant à l'exploitant de maîtriser la conversion et la viscosité.

[0008] Plus précisément, l'objet de l'invention est un procédé de traitement de coupes pétrolières lourdes hydrocarbonées, à point d'ébullition supérieur 380 °C, pour la production améliorée de distillats moyens conjointement à la production de bases huiles ayant un indice de viscosité compris entre 95 et 150, procédé dans lequel, dans une première étape, la coupe est mise au contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur contenant sur un support amorphe, au moins un élément du groupe VI et au moins un élément du groupe VIII, à une température comprise entre 350 et 430 °C, sous une pression comprise entre 5 et 20 MPa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 5 h⁻¹ et la quantité d'hydrogène introduite tel que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure soit compris entre 150 à 2 000, ledit procédé étant caractérisé en ce que le produit issu de ladite première étape, qui présente un indice de viscosité entre 90 et 130, est mis au contact dans une seconde étape, avec au moins un catalyseur contenant un support, au moins au élément du groupe VI, au moins un élément du groupe VIII, la quantité totale en oxydes de ces éléments dans le catalyseur étant de 8-40 % pds et 2 à 25 % pds d'une zéolithe Y de rapport molaire silice/alumine de 12 à 70, à une température comprise entre 350 et 430 °C, à une pression comprise entre 5 et 20 MPa, à vitesse spatiale horaire étant comprise entre 0.1 et 5 h⁻¹ et que le produit issu de ladite seconde étape est fractionné en d'une part les distillats moyens et d'autre part le résidu contenant les bases huiles.

[0009] Dans la première étape du procédé, la charge et l'hydrogène additionné sont mis au contact d'un premier catalyseur. La quantité d'hydrogène apportée est telle que le rapport volumique H₂/hydrocarbures soit compris entre 150 et 2 000 et de préférence 500 et 1 500.

[0010] Le catalyseur de la première étape est essentiellement constitué d'un support non zéolithique et d'au moins un métal ou composé de métal ayant une fonction hydrodéshydrogénante.

[0011] Le support est de préférence constitué essentiellement (à base de) d'alumine ou de silice alumine amorphe ; elle peut également renfermer de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane, de l'argile, ou une combinaison de ces oxydes. La fonction hydro-déshydrogénante est remplie de préférence par au moins un métal ou composé de métal du groupe molybdène, tungstène, nickel et cobalt. On peut généralement utiliser une combinaison de métaux du groupe VI (molybdène et/ou tungstène notamment) de la classification périodique des éléments.

[0012] Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore ; en effet il est connu dans l'art antérieur que le composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.

[0013] Les catalyseurs NiMo sur alumine, NiMo sur alumine dopée avec du bore et/ou du phosphore et NiMo sur silice alumine sont préférés.

[0014] Avantageusement, on choisira de l'alumine η ou γ .

[0015] La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 20 et 1,25 et de préférence entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore P₂O₅ sera inférieure à 15 % poids et de préférence à 10 % poids.

[0016] Au cours de la première étape, l'emploi d'un catalyseur privilégiant l'hydrogénation par rapport au craquage,

utilisé dans des conditions thermodynamiques et cinétiques appropriées, permet une réduction importante de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés. Dans ces conditions, la majeure partie des produits azotés de la charge sont également transformés. Cette opération permet donc d'éliminer deux types de composés dont on sait qu'ils sont des inhibiteurs du catalyseur zéolithique.

5 [0017] De façon classique, on opère dans cette première étape avec des températures comprises entre 350 et 430 °C, et de préférence entre 370 et 410 °C, avec des pressions comprises entre 5 et 20 MPa, et de préférence 7 et 15 MPa, avec des vitesses spatiales comprises entre 0,1 et 5 h⁻¹, et de préférence 0,3 et 1,5 h⁻¹.

[0018] Avantageusement, l'exploitant choisira la température de cette première étape en fonction de l'indice de viscosité qu'il souhaite obtenir sur la base huile à la sortie de cette étape, qui sera de préférence compris entre 90 et 120, et mieux entre 90 et 110.

[0019] Le produit obtenu à l'issue de cette première étape est envoyé sur un second catalyseur dans une deuxième étape. Avantageusement l'effluent est envoyé dans la deuxième étape sans séparation intermédiaire d'ammoniac et d'hydrogène sulfuré. Une telle séparation peut, dans un autre mode de réalisation du procédé, être prévue.

10 [0020] Le catalyseur de deuxième étape est essentiellement constitué d'une zéolithe, d'un support et d'une fonction hydro-déshydrogénante.

[0021] La fonction hydro-déshydrogénante est constituée d'une combinaison de métaux des groupes VI (molybdène et/ou tungstène notamment) et des métaux du groupe VIII (cobalt et/ou nickel notamment) de la classification périodique des éléments. Ce catalyseur pourra aussi contenir avantageusement du phosphore.

20 [0022] La concentration totale en oxydes de métaux des GVIII et VI est comprise entre 8 % et 40 % en poids et de préférence entre 8 et 30 % et avantageusement entre 10-40% et mieux 10-30%. Le rapport pondéral exprimé en oxydes métalliques entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 20 et 1,25 et de préférence entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore (P₂O₅) sera inférieure à 15 % et de préférence à 10 % poids.

[0023] Le support est choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, la silice alumine, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, le zircone, l'oxyde de titane, l'argile, seuls ou en mélanges.

25 [0024] La teneur pondérale en zéolithe est comprise entre 2 et 25 % et de préférence entre 3 et 25 % par rapport au catalyseur final.

[0025] La zéolithe peut être éventuellement dopée par des éléments métalliques comme par exemple les métaux de la famille des terres rares, notamment le lanthane et le cérium, ou des métaux nobles ou non nobles du groupe VIII, comme le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le fer et d'autres métaux comme le manganèse, le zinc, le magnésium.

30 [0026] Une zéolithe acide HY est particulièrement avantageuse et est caractérisée par différentes spécifications : un rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ compris entre 12 et 40 : une teneur en sodium inférieure à 0,15 % poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1 100 °C un paramètre cristallin a de la maille élémentaire compris entre 24,55 x 10⁻¹⁰ m et 24,24 x 10⁻¹⁰ m et de manière préférée entre 24,38 x 10⁻¹⁰ m et 24,26 x 10⁻¹⁰ m ; une capacité CNa de reprise en ions sodium, exprimée en gramme de Na par 100 grammes de zéolithe modifiée, neutralisée puis calcinée, supérieure à environ 0,85 une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ 400 m²/g et de préférence supérieure à 550 m²/g, une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25 °C pour une pression partielle de 2,6 torrs (soit 34,6 MPa), supérieure à environ 6 %, une répartition poreuse comprenant entre 1 et 20 % et de préférence entre 3 et 15 % du volume poreux contenu dans des pores de diamètre situé entre 20 x 10⁻¹⁰ m et 80 x 10⁻¹⁰ m, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à 20.10⁻¹⁰ m.

[0027] Un catalyseur préféré contient du nickel, du molybdène, une zéolite Y telle que précédemment définie et de l'alumine.

[0028] Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette seconde étape sont importantes.

45 [0029] La pression sera maintenue entre 5 et 20 MPa et de préférence 7 à 15 MPa, la vitesse spatiale sera comprise entre 0,1 h⁻¹ et 5 h⁻¹ et de préférence entre 0,3 et 1,5 h⁻¹.

[0030] La température est ajustée sur la seconde étape, de façon à obtenir la viscosité et le V.I. souhaités. Elle est comprise entre 350 et 430 °C, et en général elle se situe avantageusement entre 370 et 410 °C, voire 390 °C.

50 La demanderesse a constaté de façon surprenante que la viscosité du résidu est moins abaissée que sur les catalyseurs amorphes pour un même niveau de conversion.

[0031] Ainsi, par la combinaison d'un réglage des conditions de la première étape, qui permet d'obtenir une viscosité et un indice de viscosité intermédiaires, avec un réglage des conditions de la seconde étape, qui permet d'ajuster la viscosité et le VI aux valeurs souhaitées, la demanderesse a réussi de façon nouvelle et surprenante à obtenir un procédé flexible pour la fabrication d'huiles hautes viscosités présentant des VI élevés et de distillats moyens.

55 [0032] Le produit issu de la seconde étape est ensuite fractionné de façon à obtenir d'une part les distillats moyens et d'autre part le résidu contenant les bases huiles.

[0033] De façon préférée, le procédé est mis en oeuvre sans recirculation du résidu de façon à éviter une accumulation de composés polyaromatiques.

[0034] Le procédé peut néanmoins être mis en oeuvre avec recyclage d'une partie du résidu au niveau de la seconde étape. La fraction recyclée est alors mélangée au produit issu de la première étape.

[0035] Le procédé et ses avantages seront mieux compris par les exemples suivants.

5 Exemple 1

[0036] Dans un réacteur contenant un catalyseur amorphe (15 % Mo, 5 % Ni, 80 % alumine), on introduit une charge constituée par un distillat sous vide dont la composition est donnée dans le tableau I. De l'hydrogène est introduit sous une pression de 14 MPa et dans un rapport volumique $H_2/HC = 1\ 300$. La vitesse spatiale est alors de $0,5\ h^{-1}$.

10 Les caractéristiques des huiles obtenues sont reportées dans le tableau 1 en fonction des températures.

Exemple 2

[0037] On charge dans un second réacteur situé après ce premier réacteur, un catalyseur 12 % Mo, 4 % Ni, 10 % zéolithe Y sur alumine.

Le produit issu du premier réacteur est introduit dans le second réacteur.

La pression est de 14 MPa et le produit circule à une vitesse spatiale de $1\ h^{-1}$.

Le résidu $380\ ^\circ C^+$ est récupéré puis est distillé sous vide.

20 Le tableau 2 permet de comparer le procédé selon l'invention avec un procédé à une seule étape sur catalyseur amorphe, pour la production d'huiles de haute viscosité à haut indice de viscosité (VI) ($VI > 125$) et de distillats moyens à partir de distillat sous vide.

[0038] On constate que:

- Pour une conversion identique (68,7 %) l'huile obtenue avec le procédé selon l'invention a une viscosité plus élevée ($5 \cdot 10^{-4}\ m^2/s$ en lieu de $4,5 \cdot 10^{-4}\ m^2/s$) et est de plus obtenue à des températures nettement inférieures.

30

35

40

45

50

55

TABLEAU I

	Charge	Exemple 2			Exemple 1		Exemple 5
5	Températu- res						
	1ère étape	390 °C	390 °C	390 °C	410 °C	395 °C	395 °C
10	2e étape	380 °C	375 °C	370 °C	-	-	390 °C
	Conversion % poids	90 %	80 %	68,7 %	68,7 %	56,2 %	68,7 %
15	Bilan matière (% poids)						
	H ₂ S + NH ₃	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	C1-C4	4,1	3,6	2,5	3,6	2,4	3,5
20	C5-150	26,9	21,8	15,7	13,5	9,6	13,0
	150-380	56,0	51,6	47,5	48,7	41,2	49,2
	380+	100	12,8	22,6	33,7	46,0	33,65
	Total	100	102,8	102,6	102,4	102,2	102,35
25	Résidu 380 déparaffiné						
	d15/4	0,935					
30	V100 °C (m ² /s)	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
	VI	50	132	133	125	134	125
35	Point d'écou- lement (°C)	-18	-18	-18	-18	-18	-18

- Une même base d'huile (viscosité $5,0 \cdot 10^{-4}$ m²/s et VI = 125) est obtenue avec conjointement une production en distillats moyens nettement supérieure dans le procédé selon l'invention (47,5 % contre 41,2 %, soit un gain de plus de 15 %) ;
- L'augmentation du rendement de conversion dans le procédé selon l'invention ne se fait pas au détriment de la viscosité de la base d'huile déparaffinée : le rendement en distillats moyens peut augmenter de 10 % sans que la viscosité soit modifiée.

Exemple 3

[0039] Dans un réacteur contenant le même catalyseur que dans l'exemple 1, et dans les mêmes conditions de pression, H₂/HC et vitesse spatiale, on introduit un résidu sous vide désasphalté (dont la viscosité à 100 °C est généralement comprise entre $25 \cdot 10^{-4}$ à $90 \cdot 10^{-4}$ m²/s).

Les caractéristiques des bases d'huiles obtenues à partir d'un résidu de viscosité $50 \cdot 10^{-4}$ m²/s sont données dans le tableau II en fonction de la température. Le résidu 380°C* est distillé de façon à obtenir l'huile "bright stock" très visqueuse (viscosité à 100 °C supérieure ou égale à $32 \cdot 10^{-4}$ m²/s).

Exemple 4

[0040] On traite le produit issu de l'exemple 3 de la même façon que dans l'exemple 2.

Les résultats sont présentés dans le tableau II.

Le tableau II permet de comparer le procédé selon l'invention avec un procédé à une seule étape sur catalyseur amorphe, pour la production d'huiles très visqueuses "brightstock" (viscosité $\geq 32 \cdot 10^{-4}$ m²/s) et de distillats moyens à partir

de résidu sous vide désasphalté.

TABLEAU II

	Charge	Exemple 4			Exemple 3	
Températures						
1ère étape		390 °C	390 °C	390 °C	395 °C	410 °C
2e étape		370 °C	375 °C	380 °C	-	-
Conversion % poids		40 %	60 %	80 %	40 %	60%
Bilan matière (% poids)						
H ₂ S + NH ₃		2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
C ₁ -C ₄		1,0	1,6	2,5	1,5	2,9
C ₅ -150		9,1	18,0	33,6	6,5	12,2
150-380		27,7	38,2	41,7	29,7	42,4
380+	100	61,5	41,8	22,2	62,0	42,3
Huile légère		39,0	28,2	16,4	55,0	
Résidu BS		22,5	13,6	5,8	7,0	pas possible
Total		101,5	101,8	102,2	101,7	102,0
Résidu 380 déparaffiné						
d _{15/4}	0,945	0,865	0,860	0,855	0,849	0,845
V _{100 °C} (m ² /s)	50.10 ⁻⁴	13,6.10 ⁻⁴	12,6.10 ⁻⁴	11,4.10 ⁻⁴	9,8.10 ⁻⁴	7,2.10 ⁻⁴
VI	80	114	116	118	125	136
Point d'écoulement (°C)	-18	-18	-18	-18	-18	-18
BS distillé sous vide		570 °C	575 °C	590 °C	700 °C	
d _{15/4}		0,875	0,874	0,872	0,865	
V _{100 °C} (m ² /s)		32.10 ⁻⁴	32.10 ⁻⁴	32.10 ⁻⁴	32.10 ⁻⁴	
VI		108	105	106		
Point d'écoulement		<-18	<-18	<-18		

[0041] On observe que de telles huiles ne pourraient être obtenues avec des procédés sur catalyseur amorphe seul qu'avec des conversions faibles (< 40 %), puisque la distillation industrielle à 700 °C est pratiquement impossible.

[0042] Par contre, avec le procédé selon l'invention, des températures de distillation convenables (de l'ordre de 570 - 590 °C) permettent d'obtenir ces huiles très visqueuses. Conjointement, les quantités de distillats moyens produites s'établissent dans une large gamme.

[0043] Les exemples ci-dessus démontrent la grande flexibilité du procédé objet de l'invention qui permet à l'exploitant, en fonction de la charge et des conditions opératoires choisies, d'obtenir une large gamme de bases huiles accompagnée de distillats moyens de meilleure qualité.

Ainsi le point de fumée des kérosènes obtenus dans les exemples 2 et 4 est supérieur à 25 mm, alors qu'il est de l'ordre de 20 dans les exemples 1 et 3.

La teneur en aromatiques des gasoils est inférieure à 10 % dans les exemples 2 et 4 alors qu'elle est de 20 % dans les exemples 1 et 3.

Exemple 5 (exemple comparatif)

5

[0044] On fait passer le produit obtenu à l'issue de l'exemple 1 dans un second réacteur contenant un catalyseur 15 % Mo, 5 % Ni et silice-alumine (48 % alumine et 32 % silice).

La pression est de 14 MPa et la vitesse spatiale de 1 h^{-1} .

Les caractéristiques du produit obtenu sont données dans le tableau I.

10

Cet essai, mené dans les conditions du brevet US.3,642,612 de l'art antérieur, montre que l'invention décrite dans la présente demande apporte des résultats nouveaux et surprenants par rapport à la technique connue.

Revendications

15

1. Procédé de traitement de coupes pétrolières lourdes hydrocarbonées à point d'ébullition supérieur à 380°C , pour la production améliorée de distillats moyens conjointement à la production de bases huiles ayant un indice de viscosité compris entre 95 et 150, procédé dans lequel, dans une première étape, la coupe est mise au contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur contenant sur un support amorphe au moins un élément du groupe VI et au moins un élément du groupe VII à une température comprise entre 350 et 430°C , sous une pression comprise entre 5 et 20 MPa, la vitesse spatiale horaire étant comprise entre $0,1$ et 5 h^{-1} et la quantité d'hydrogène introduite telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbures soit compris entre 150 et 2 000, ledit procédé étant caractérisé en ce que le produit issu de ladite première étape, qui présente un indice de viscosité entre 90 et 130, est mis au contact dans une seconde étape, avec au moins un catalyseur contenant un support, 2 à 25 % pds d'une zéolithe Y de rapport molaire silice/alumine de 12 à 70, et au moins un élément du groupe VI, au moins un élément du groupe VIII, la quantité totale en oxydes de ces éléments dans le catalyseur étant de 8-40 % pds, à une température comprise entre 350 et 430°C , à une pression comprise entre 5 et 20 MPa, la vitesse spatiale horaire étant comprise entre $0,1$ et 5 h^{-1} , et que le produit issu de ladite seconde étape est fractionné en d'une part les distillats moyens et d'autre part le résidu contenant les bases huiles.

20

25

30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les coupes lourdes sont choisies dans le groupe formé par les distillats sous vide, les huiles désasphaltées, leurs mélanges.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support amorphe est choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice-alumine.

35

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support amorphe renferme au moins l'un des composés choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la magnésie, le zircon, l'oxyde de titane et l'argile.

40

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur de la première étape contient également du phosphore, à raison de moins de 15% en poids d'oxyde de phosphore.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur de la première étape renferme au moins un métal du GVIII choisi parmi le nickel et le cobalt, et au moins un métal du GVI choisi parmi le molybdène et le tungstène.

45

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans le catalyseur de la première étape, la concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est comprise entre 5 et 40% en poids et en ce que le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique du GVI sur oxyde métallique de GVIII est compris entre 20 et 1,25.

50

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans la première étape, la température est de 370 à 410°C , la pression de 7 à 15 MPa, la vitesse spatiale de $0,3$ à $1,5 \text{ h}^{-1}$ et le rapport volumique H_2 /hydrocarbures compris entre 500 et 1500.

55

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur de la seconde étape renferme au moins un métal du GVIII choisi parmi le nickel et le cobalt, et au moins un métal du GVI choisi parmi le molybdène et le tungstène.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur de la seconde étape renferme également du phosphore.
- 5 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans le catalyseur de la seconde étape, le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique du GVI sur oxyde métallique du GVIII est compris entre 20 et 1,25.
- 10 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que , pour le catalyseur de la seconde étape, le support est choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, la silice-alumine, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, la zircone, l'oxyde de titane et l'argile, seuls ou en mélanges.
- 15 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la zéolithe est dopée par des éléments métalliques choisis dans le groupe formé par les métaux de la famille des terres rares, les métaux du GVIII, le manganèse, le zinc et le magnésium.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la dans la seconde étape, la température est comprise entre 370 et 410°C, la pression entre 7 et 15 MPa et la vitesse spatiale entre 0,3 et 1,5 h⁻¹.
- 20 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rendement en produits à point d'ébullition d'au moins 380°C est d'au moins 12,8 % pds.
16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur contient 3-25% pds de zéolite Y.
- 25 17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la zéolite Y présente un rapport molaire silice/alumine de 12 à 40.

Claims

- 30 1. A process for treating heavy hydrocarbon-containing petroleum cuts with a boiling point of more than 380°C, for improved production of middle distillates together with the production of oil bases with a viscosity index in the range 95 to 150, in which process, in a first step, the cut is brought into contact in the presence of hydrogen with at least one catalyst containing, on an amorphous support, at least one group VI element and at least one group VIII element at a temperature in the range 350°C to 430°C, at a pressure in the range 5 to 20 MPa, the hourly space velocity being in the range 0.1 to 5 h⁻¹ and the quantity of hydrogen introduced being such that the hydrogen/hydrocarbon volume ratio is in the range 150 to 2000, said process being characterized in that the product from said first step, which has a viscosity index in the range 90 to 130, is brought into contact in a second step with at least one catalyst containing a support, 2% to 25% by weight of a Y zeolite with a silica/alumina mole ratio of 12 to 70, at least one group VI element and at least one group VIII element, the total quantity of oxides of the elements in the catalyst being 8-40% by weight, at a temperature in the range 350°C to 430°C, at a pressure in the range 5 to 20 MPa, the hourly space velocity being in the range 0.1 to 5 h⁻¹, and in that the product from said second step is fractionated into middle distillates and into a residue containing the oil bases.
- 45 2. A process according to claim 1, characterized in that the heavy cuts are selected from the group formed by vacuum distillates, deasphalted oils and mixtures thereof.
3. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that the amorphous support is selected from the group formed by alumina and silica-alumina.
- 50 4. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that the amorphous support comprises at least one compound selected from the group formed by boron oxide, magnesia, zirconia, titanium oxide and clay.
5. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that the catalyst from the first step also contains phosphorous, in an amount of less than 15% by weight of phosphorous oxide.
- 55 6. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that the catalyst from the first step comprises at least one group VIII metal selected from nickel and cobalt, and at least one group VI metal selected from molybdenum and tungsten.

7. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that in the catalyst for the first step, the total concentration of group VI and VIII metal oxides is in the range 5% to 40% by weight and in that the weight ratio, expressed as the group VI metal oxide to the group VIII metal oxide, is in the range 20 to 1.25.
- 5 8. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that in the first step, the temperature is 370°C to 410°C, the pressure is 7 to 15 MPa, the hourly space velocity is 0.3 to 1.5 h⁻¹ and the H₂/hydrocarbon volume ratio is in the range 500 to 1500.
9. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that the catalyst for the second step comprises at least one group VIII metal selected from nickel and cobalt, and at least one group VI metal selected from molybdenum and tungsten.
- 10 10. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that the catalyst for the second step also comprises phosphorous.
- 15 11. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that in the catalyst for the second step, the weight ratio of group VI metal oxide to the group VIII metal oxide is in the range 20 to 1.25.
12. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that in the catalyst for the second step, the support is selected from the group formed by alumina, silica, silica-alumina, alumina-boron oxide, magnesia, silica-magnesia, zirconia, titanium oxide and clay, used alone or as a mixture.
- 20 13. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that the zeolite is doped with metallic elements selected from the group formed by metals from the rare earth family, group VIII metals, manganese, zinc and magnesium.
- 25 14. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that in the second step, the temperature is in the range 370°C to 410°C, the pressure is in the range 7 to 15 MPa and the hourly space velocity is in the range 0.3 to 1.5 h⁻¹.
- 30 15. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that the yield of products with a boiling point of at least 380°C is at least 12.8% by weight.
- 35 16. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that the catalyst contains 3-25% by weight of Y zeolite.
17. A process according to any one of the preceding claims, characterized in that the silica/alumina mole ratio of the Y zeolite is 12 to 40.

40 Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung schwerer kohlenwasserstoffhaltiger Erölschnitte mit einem Siedepunkt oberhalb 380°C, zur verbesserten Herstellung mittlerer Destillate gemeinsam mit der Herstellung von Basisölen, die einen Viskositätsindex zwischen 95 und 150 haben, Verfahren, bei dem in einer ersten Stufe der Schnitt in Anwesenheit von Wasserstoff mit wenigstens einem Katalysator kontaktiert wird, der auf einem amorphen Träger wenigstens ein Element der Gruppe VI und wenigstens ein Element der Gruppe VIII enthält, bei einer Temperatur zwischen 350 und 430°C unter einem Druck zwischen 5 und 20 MPa, wobei die stündliche Raumgeschwindigkeit zwischen 0,1 und 5 h⁻¹ liegt und die eingeführte Menge an Wasserstoff derart ist, daß das Volumenverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen zwischen 150 und 2000 beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dieser ersten Stufe stammende Produkt, das über einen Viskositätsindex zwischen 90 und 130 verfügt, in einer zweiten Stufe mit wenigstens einem Katalysator kontaktiert wird, der einen Träger von 2-25 Gew.% eines Y-Zeoliths mit einem Mol-Verhältnis von Siliziumoxid-Aluminiumoxid zwischen 12 und 70 enthält und wenigstens ein Element der Gruppe VI, wenigstens ein Element der Gruppe VIII, wobei die Gesamtmenge an Oxiden dieser Elemente in dem Katalysator zwischen 8-40 Gew.% beträgt, bei einer Temperatur zwischen 350 und 430°C, einem Druck zwischen 5 und 20 MPa, und daß das die stündliche Raumgeschwindigkeit zwischen 0,1 und 5 h⁻¹ liegt und daß das aus der zweiten Stufe stammende Produkt einerseits in die mittleren Destillate und andererseits in den diese Basisöle enthaltenden Rückstand fraktioniert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die schweren Schnitte gewählt sind aus der durch die Vakuumdestillate entasphalтиerten Öle sowie deren Gemische gebildeten Gruppe.
- 5 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der amorphe Träger gewählt ist aus der durch Aluminiumoxid und Siliziumoxid-Aluminiumoxid gebildeten Gruppe.
4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der amorphe Träger wenigstens eine der Verbindungen umfaßt, die aus der Gruppe gewählt sind, welche gebildet wird durch das Boroxid, das Magnesiumoxid, das Zirkonoxid sowie das Titanoxid und Ton.
- 10 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator der ersten Stufe ebenfalls Phosphor in einem Anteil von weniger als 15 Gew.% Phosphoroxid enthält.
- 15 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator der ersten Stufe wenigstens ein Metall der GVIII, gewählt aus Nickel und Kobalt, und wenigstens ein Metall der GVI, gewählt aus Molybdän und Wolfram umfaßt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Katalysator der ersten Stufe die Gesamtkonzentration an Metalloxiden der Gruppen VI und VIII zwischen 5 und 40 Gew.% beträgt und daß das Gewichtsverhältnis, ausgedrückt als Metalloxid der GVI zu Metalloxid der GVIII, zwischen 20 und 1,25 liegt.
- 20 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe die Temperatur zwischen 370 und 410°C, der Druck zwischen 7 und 15 MPa, die Raumgeschwindigkeit zwischen 0,3 und 1,5 h⁻¹ und das Volumenverhältnis H₂/Kohlenwasserstoffe zwischen 500 und 1500 beträgt.
- 25 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator der zweiten Stufe wenigstens ein Metall der GVIII, gewählt aus Nickel, Kobalt und wenigstens ein Metall GVI, gewählt aus Molybdän und Wolfram umfaßt.
- 30 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator der zweiten Stufe Phosphor ebenfalls umfaßt.
- 35 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Katalysator der zweiten Stufe das Gewichtsverhältnis, ausgedrückt als metallisches Oxid der GVI Metalloxid der GVIII zwischen 20 und 1,25 liegt.
- 40 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für den Katalysator der zweiten Stufe der Träger gewählt ist aus der durch Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Siliziumoxid-Aluminiumoxid, Aluminiumoxid-Boroxid, Magnesiumoxid, Siliziumoxid-Magnesiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid und Ton, allein oder im Gemisch, gebildeten Gruppe.
- 45 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith dotiert ist durch metallische Elemente, ausgewählt aus der Gruppe, die durch die Metalle der Familie der Seltenen Erden, die Metalle der GVIII, Mangan, Zink und Magnesium gebildet wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe die Temperatur zwischen 370 und 410°C, der Druck zwischen 7 und 15 MPa und die Raumgeschwindigkeit zwischen 0,3 und 1,5 h⁻¹ liegt.
- 50 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausbeute an Produkten mit einem Siedepunkt von wenigstens 380°C bei wenigstens 12,8 Gew.% liegt.
- 55 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator 3-25 Gew.% Y-Zeolith enthält.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Y-Zeolit ein Molverhältnis von Siliziumoxid-Aluminiumoxid zwischen 12 und 40 aufweist.